# (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平11-29508

(43)公開日 平成11年(1999)2月2日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>		識別記号		FΙ					
C 0 7 C	22/04			C 0	7 C 2	2/04			
	43/17				4	13/17			
	43/225				4	3/225		С	
	205/43					5/43			
	217/58					7/58		A	
			審査請求	未請求	請求其	頁の数8	OL	(全 17 頁)	最終頁に続く
(21)出願番	号	<b>特願平</b> 9-182836		(71)	出願人	000135	265		
						株式会	社ネオ	ス	
(22)出願日		平成9年(1997)7月8日				兵庫県神戸市中央区磯辺通3丁目1番2号			
				(71)	出願人	395016	615		
						有限会	社新技	術マネイジメ	ント
						東京都	葛飾区	東新小岩2丁	目9番1-306
						号			
				(72)	発明者	大 坪	泰	文	
						千葉県	千葉市	稲毛区小仲台	9 -21 - 1 -
						206			
				(74)	代理人	弁理士	鈴木	俊一郎	
									最終頁に続く

# (54)【発明の名称】 電気感応化合物、電気感応組成物およびその使用方法

### (57)【要約】

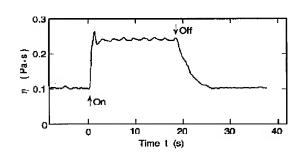
【解決手段】本発明の電気感応化合物は、式[I]で表される化合物であり、電気感応組成物は、この化合物が電気絶縁性媒体に分散されている。

# 【化1】



「Ph」は2価の芳香族基を表し、 $pは1\sim4$  q+1、qは0、1または2、rは、0または1、 $nは2\sim2$  0、mは<math>2 n+1または2 n-1、XはHまたはF、Aは、主として、末端に遊離可能な水素原子を有しない一価の基。

【効果】本発明の組成物では、印加電圧による電気感応 化合物の移動に伴う電気絶縁性媒体の流動によりレオロ ジー特性が変動する。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】次式[I]で表される電気感応性を示し得る \*

る電気感応性を示し得る \* 【化1】
$$C_nX_m \leftarrow O \xrightarrow{}_r \left( -Ph \xrightarrow{}_q A_p \right)$$
....[1

※二価の基(sは2~5であり、tは1~5である)であり、この場合に、炭素原子に対するXの個数は2n-2であり、該二価の基の酸素原子に結合した結合手は、上記基 $-C_n X_{2n-2}$  - を構成する炭素原子と直接結合して 10 環状構造を形成している]。

2

【請求項2】前記式[I]において、Aが、それぞれ独立 に、

【化2】

\* 電気感応化合物:

40

•- (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>0) |- R<sup>o</sup>

よりなる群から選ばれる基または水素原子であることを 特徴とする請求項第1項記載の電気感応化合物;

[上記式において、Bは、-CO-、 $-SO_2-$ および $-(CH_2)_8-(gは1~5の整数)$ よりなる群から選ばれるいずれかの基であり、

aは、それぞれ独立に、0、1、2または3のいずれかであり、a'は、0または1のいずれかであり、hは、0、1または2のいずれかであり、cおよびc'は、それぞれ独立に、0または1であり、c+c'=1の関係を有し、bは、0または1~10のいずれかであり、dは0または1~3の整数であり、eは、0または17。15のの整数であり、16、17。17。18 の

 $R^0$ は、炭素数  $1\sim 22$ のアルキル基またはアルケニル基であるか、または単結合であり、 $R^0$ が単結合である場合において、式[I]において、炭素原子に対するXの個数は 2n-2であり、該二価の基の酸素原子に結合した結合手は、上記基 $-C_nX_{2n-2}$ ーを構成する炭素原子と直接結合して環状構造を形成しており、

 $R^1$ および $R^2$ は、それぞれ独立に、炭素数 $1\sim3$ のアルキル基であり、

#### R311

 $-NO_2$ 、-CN、-OH、 $-PO_3$ Hまたはこの塩、 $-SO_3$ Hまたはこの塩、-COOH(ただし $q \neq 0$ )またはこの塩(ただしq = 0, 1, 2)、-N( $X^0$ )2または $-N^+$ ( $X^0$ ) $3 \cdot M^-$ (ここで $X^0$ は、Hあるいは炭素数1~3のアルキル基)、および、ハロゲン原子よりなる群から選ばれる少なくとも1つの基または原子を有することもあるフェニル基、

★-OH、-COOH等の置換基を有することもある、炭素 数1~22のアルキル基、

### および

-OH、-COOH等置換基を有することもある、炭素数1~22のアルキレン基よりなる群から選ばれる少なくとも1つの基であり、

Mは、一価の陰イオンを形成し得る原子または一価の陰イオンを形成し得る基であり、ただし、式[I]におい

30 て、qが1であり、pが2以上である場合に、p-1個のAは、-COOHであってもよい。]。

【請求項3】前記式[I]において、 $C_n X_n$  一が、 $C_9 F_{17}$  一、 $C_6 F_{13}$  一および $C_8 H_{17}$  一よりなる群から選ばれるいずれかの基であることを特徴とする請求項第1項または第2項記載の電気感応化合物。

【請求項4】前記式[I]で表される電気感応化合物が、 次式[I-a]で表される構造を有することを特徴とする請 求項第1項乃至第3項のいずれかの項記載の電気感応化 合物;

[
$$\{k3\}$$
]
$$R^{12}$$

$$C = C$$

$$Q - \left(Ph\right) - A_{p}$$

$$q$$

$$q$$

[上記式(I-a)において、「Ph」は置換基を有することもある少なくとも三価のフェニレン基を表し、ptは  $1\sim 4$  q+1 のいずれかであり、qt0、1または2のいずれかであり、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ および $R^{13}$ は、それぞれ独  $\star$ 50 立に、 $-C_3$ Fk、(jは、 $1\sim 5$ の整数であり、kは、

\*【化4】

2j+1である)であり、

Aは、それぞれ独立に、

•-B-NH<sub>a'</sub>(R<sup>1</sup>)<sub>1-a'</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-[N+H<sub>a</sub>(R<sup>2</sup>)<sub>3-a</sub> • M<sup>-</sup>]<sub>c</sub>[-NH<sub>h</sub>(R<sup>2</sup>)<sub>2-h</sub>]<sub>c</sub>.  $- (CH_2)_d - (CO)_{\bullet} - (CH_2)_f - N^+H_a(R^2)_{3-a} \cdot M^-$ •- COOR3

および

•- (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>0) ;-R<sup>0</sup>

よりなる群から選ばれる基または水素原子である。

(ただし、上記式において、Bは、-CO-、-SO2 -および-(CH<sub>2</sub>) $_8$ -(gは $1\sim$ 5の整数)よりなる 群から選ばれるいずれかの基であり、

aは、それぞれ独立に、0、1、2または3のいずれか であり、a'は、Oまたは1のいずれかであり、hは、 0、1または2のいずれかであり、cおよびc'は、そ れぞれ独立に、0または1であり、c+c'=1の関係 を有し、bは、Oまたは1~10のいずれかであり、d は0または1~3のいずれかであり、eは、0または1 であり、fは、Oまたは1~5のいずれかであり、i は、1~30の整数であり、

Rºは、炭素数1~22のアルキル基またはアルケニル 基であるか、または単結合であり、R<sup>0</sup>が単結合である 場合において、式[I-a]の $R^{13}$ は、 $-C_j$ ,  $F_{2j}$ , 一また は $-C_{j'}$   $H_{2j'}$  -であり(ただし、j'は、 $1\sim5$ の整 数)、上記基一(CH2CH2O)i-の酸素に結合した 結合手は、R13で表される基の炭素原子と直接結合して 環状構造を形成しており、

R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1~3のアル キル基であり、

#### R³lt、

-NO2、-CN、-OH、-PO3Hまたはこの塩、-SO3 Hまたはこの塩、-COOH(ただしq≠0)ま たはこの塩(ただしq=0,1,2)、 $-N(X^0)$ 2また は $-N^+(X^0)_3 \cdot M^-$ (ここで $X^0$ は、Hあるいは炭素数 1~3のアルキル基)、および、ハロゲン原子よりなる 群から選ばれる少なくとも1つの基または原子を有する こともあるフェニル基、

-OH、-COOH等の置換基を有することもある、炭素 数1~22のアルキル基、

#### および

-OH、-COOH等の置換基を有することもある、炭素 数1~22のアルキレン基よりなる群から選ばれる少な くとも1つの基であり、

Mは、一価の陰イオンを形成し得る原子または一価の陰 イオンを形成し得る基であり、ただし、式[I]におい て、qが1であり、pが2以上である場合に、p-1個 のAは、-COOHであってもよい。)]。

【請求項5】電気絶縁性媒体と、該電気絶縁性媒体に分 散された請求項第1項乃至第4項のいずれかの項記載の※50 流体としては、例えば、電気絶縁性油中に、シリカゲ

10%電気感応化合物とを含有する電気感応組成物。

【請求項6】前記電気感応組成物であって、該組成物へ の電圧の印加に応じて該電気感応組成物中に移動流を形 成することを特徴とする請求項第5項記載の電気感応組 成物。

4

【請求項7】前記電気感応組成物であって、該組成物へ の電圧の印加に応じて該電気感応組成物のレオロジー的 性質が変化することを特徴とする請求項第5項記載の電 気感応組成物。

【請求項8】請求項第5項乃至第7項記載の電気感応組 20 成物に、電圧を印加することを特徴とする電気感応組成 物の使用方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、電気絶縁性媒体に 分散した状態で電圧を印加することにより、液体の状態 を維持したまま流体特性を変動することができる電気感 応化合物、この電気感応化合物を含有する電気感応組成 物およびこの電気感応組成物を用いる方法に関する。

#### [0002]

【従来の技術】現在知られているエレクトロレオロジー 30 流体は、粒子分散系と液晶系に大別される。粒子分散系 エレクトロレオロジー流体は、電場によってゲル化し、 降伏応力以下では弾性固体として説明される挙動を示 す。これは、粒子が電場方向に配列し電極間に鎖状構造 を形成することに起因する。他方、液晶系エレクトロレ オロジー流体においては、分子がある方向に配向したド メイン構造を形成しており、電場によるドメイン間相互 作用の増大により粘度増加が発生する。液晶系エレクト ロレオロジー流体では、例外的に電場強度により非ニュ 40 ートン流動が現れることがあるが、総じて弾性および降 伏応力が発現することはなく、粘度増加のみが起こると 考えられている。従って、液晶系エレクトロレオロジー 流体は、印加電圧による線形制御が可能であり、レオロ ジー特性を非常に制御しやすいとの利点を有している。 しかしながら、液晶系エレクトロレオロジー流体は、非 常に高価であるため、その用途は透明基板間に挟持され た液晶素子のように小型のものに限られているのが現状 である。

【0003】他方、粒子分散系のエレクトロレオロジー

ル、セルロース、でんぷん、大豆カゼイン、ポリエステ ル系イオン交換樹脂のような粒子の表面に水を吸着保持 することができる固体粒子を配合した組成物、電気伝導 度の低い無機固体粒子を配合した組成物、多価金属の水 酸化物、ハイドロタルサイト類、多価金属の酸性塩、ハ イドロキシアパタイト、ナシコン型化合物、粘土好物、 チタン酸カリウム類、ヘテロポリ酸塩または不溶性フェ ロシアン化合物等の無機化合物を配合した組成物等が知 られている(特開平2-91194号公報、特開平3-2 00897号公報参照)。

【0004】こうした粒子分散系のエレクトロレオロジ 一流体は、有機化合物からなる電気絶縁性油に無機粒子 を分散させたものが多く、両者の比重の相違から、保存 中に粒子が沈降する等、保存安定性に問題がある。ま た、こうした粒子分散系のエレクトロレオロジー流体で は、電圧を印加することにより、分散している粒子が鎖 状構造体を形成し降伏応力以下では弾性固体となるレオ ロジー変化を示すため線形制御によってレオロジー特性 を制御することが難しい。

【0005】ところで、特開平6-57274号公報に は、式(I) R<sub>1</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R<sub>2</sub> (式中、R<sub>1</sub>は、H、F、C 1、BrまたはIであり、 nは3~30の整数、mは0~2の整数であり、R2は CH2OH、COOH、COOM(Mはアルカリ金属類 または第1~4級のアンモニウム塩)、またはCH2S Hである) または式(II) Rf-O-Ph-(COO H)y (式中、RfはC3xF6x-1であり、ここでxは 2~4の整数であり、yは1~3の整数である)で表さ れるフッ素化合物と、該フッ素化合物を電圧印加時に溶\*

【0011】上記式[I]において、「Ph」は置換基を 有することもある少なくとも2価の芳香族基を表し、p は $1\sim4$ q+1のいずれかであり、qは0、1または2 のいずれかであり、rは、Oまたは1であり、nは2~ 20の整数であり、mは2n+1または2n-1のいず れかであり、XはHまたはFであり、Aは、それぞれ独 立に、水素原子、炭素数2以上の一価の有機基、また は、末端に遊離可能な水素原子を有しない炭素数2未満 40 の一価の基であるか、または、-[(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>O]<sub>t</sub>-で表される二価の基(sは2~5であり、tは1~5で ある)であり、この場合に、炭素原子に対するXの個数 は2n-2であり、該二価の基の酸素原子に結合した結 合手は、上記基-Cn X2n-2-を構成する炭素原子と直 接結合して環状構造を形成している。

【〇〇12】また、本発明の電気感応組成物は、電気絶 縁性媒体と、該電気絶縁性媒体に分散された上記式[1] で表される電気感応化合物とを含有してなる。さらに、

\*解せしめ得る電気絶縁性媒体とからなる電気感応性組成 物が開示されている。

【0006】そして、このような式(I)あるいは式 (II)で表される化合物は、電圧を印加することにより 電場の作用により電気絶縁性媒体に溶解し組成物が粒子 を含まない均一系となって透明になり、その粘度をも上 昇させることによりレオロジー性能が変動すると説明さ れているが、電圧を印加することにより不溶性溶媒に物 質が溶解するという現象は見いだされていない。また、

10 上記式で表される化合物が電気絶縁性油に含有された組 成物に電圧を印加すると極めて緩慢なレオロジー変化が 見られることがあるが、その変化は著しく緩慢でかつ小 さくこうしたレオロジー変化を有効に利用することはで きない。

### [0007]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、新たなレオ ロジー理論に基づいて電圧を印加することによりレオロ ジー特性が変動し、かつこの変動を容易に制御すること ができる電気感応組成物を形成することができる電気感 20 応化合物を提供することを目的としている。

【0008】また本発明は、上記のような電気感応化合 物を用いた新規な電気感応組成物およびこの電気感応組 成物を使用する方法を提供することを目的としている。 [0009]

【課題を解決するための手段】本発明は、次式[I]で表 される電気感応性を示し得る電気感応化合物である。

[0010] 【化5】

※と、該電気絶縁性媒体に分散された上記式[I]で表され る電気感応化合物とからなる電気感応組成物に電圧を印 加することを特徴としている。

【0013】上記式[I]で表される化合物が電気絶縁 性媒体に分散した電気絶縁性組成物に電圧を印加する と、この式[I]で表される化合物の少なくとも一部 は、電極間で、例えば往復運動あるいは対流運動するこ とにより、この化合物の移動に伴って電気絶縁性媒体の 移動流が形成される。この式「I」で表される化合物の 移動に誘起された電気絶縁性媒体の移動流によって、本 発明の電気感応組成物のレオロジー的性質が変化するの であり、従来の粒子分散系のエレクトロレオロジー流体 のように鎖状構造体を形成して流体のレオロジー的性質 が変動するのではないので、本発明の電気感応組成物 は、電圧を印加しても液体の状態を維持する。従って、 例えば電気絶縁性媒体としてニュートン流体を用いれ ば、液晶系のエレクトロレオロジー流体のように、降伏 本発明の電気感応組成物の使用方法は、電気絶縁性媒体※50 応力を有しない特性を示すので、印加電圧による線形制

御が可能になる。

#### [0014]

【実施の態様】次に本発明の電気感応化合物、電気感応 組成物および電気感応組成物の使用方法について、具体 的に説明する。

$$C_nX_m - O \rightarrow P$$

【0017】上記式[I]において、「Ph」は置換基を 有することもある二価の芳香族基である。この芳香族基 10 の例としてはフェニレン基、ナフチレン基を挙げること ができる。また、これらの芳香族環を形成する少なくと も1個の炭素原子がヘテロ原子(例:窒素原子、酸素原 子、硫黄原子)で置換された環状構造を形成していても よい。このPhがフェニレン基である場合、オルト位、 メタ位およびパラ位のいずれの位置であっても隣位の基 と結合することができるが、上記式[I]において、qが 1であり、pが1である場合には、基Aは、CnX ■(○) -基に対して、通常はパラ位に結合している。 また、同様にpが2である場合には、基AはCnX a(○)-基に対して、メタ位に結合することが多い。 【0018】上記式[I]において、Xは水素原子(H) またはフッ素原子(F)のいずれかであり、通常はCn X<sub>n</sub>ーで表される基中のXは、全部が水素原子であるか あるいはフッ素原子であるが、水素原子とフッ素原子と が混在していてもよい。

【0019】また、式[I]において、nは2~20の整 数、好ましくは5~10の整数であり、mは2n+1ま たは2n-1のいずれかである。mが2n+1のとき、 Cn Xn - で表される基は、飽和アルキル基または飽和パ 30 適には上記式[I-b]で表される基は、直接、基Phまた ーフルオロアルキル基である。また、mが2n-1のと き、Cn Xn - で表される基は、二重結合を1個有する炭 化水素基、二重結合を1個有するフルオロアルケニル基 である。

【0020】mとnとがm=2n+1の関係を有すると き、CnXm-で表される基の好適な例としては、CeH 17-、C10 H21-、C12 H25-、C18 H37-のような直 鎖状アルキル基あるいは分岐アルキル基、C8F17-、 C10 F21 - 、C12 F25 - およびC18 F37 - のような直鎖 状パーフルオロアルキル基、CF3-(CF2)s-C(C 40  $F_3)_2 - (sは0~16の整数) のような分岐状パーフ$ ルオロアルキル基を挙げることができる。

【0021】 mと nとが m = 2 n - 1 の関係を有すると き、CnXa-で表される基は炭素-炭素2重結合を有す る基であり、下記に示す式[I-b]で表される基であるこ とが好ましい。

[0022]

【化7】

\*【0015】まず、本発明の電気感応化合物について説 明する。本発明の電気感応化合物は、次式[I]で表すこ とができる。

【化6】

$$P h \xrightarrow{q} A_{P} \dots [[]]$$

【0023】上記式[I-b]において、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>および R13は、それぞれ独立に、アルキル基あるいはフルオロ アルキル基であることが好ましく、さらにこのR11、R 12およびR13がそれぞれ独立に、-CjFkであることが 好ましい。ここでjは、1~5の整数であり、kは、2 j+1である。特にはR<sup>11</sup>は、CF<sub>3</sub>-、または、CF<sub>3</sub>  $CF_2$  - のいずれかであることが好ましく、 $R^{12}$ および  $R^{13}$  は、(CF<sub>3</sub>) CF<sub>2</sub>-、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF-、(CF 20 3)3C-のいずれかであることが好ましく、さらに(C  $F_3$ )  ${}_2$ CF-であることが特に好ましい。また、 $R^{12}$ お よびR<sup>13</sup>のいずれか一方は、- (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C-のように 二価の基であってもよく、この場合に、後述する基Aと この二価の基が共同して環状構造を形成していてもよ W.

【0024】上記のような基を有する本発明の電気感応 化合物の好ましい化合物は次式[I-a]で表すことができ る。上記式[I]において、rはOまたは1であり、従っ て、rが0の場合には、上記Cn Xm −で表される基、好 は基Aと結合している。rが1の場合には、上記Cn Xm -で表される基、好適には上記式[I-b]で表される基 は、一〇一を介して、基Phまたは基Aと結合してい

【0025】上記式[I]において、Cn Xm - で表される 基として好適な上記式[I-b]で表される化合物を次式[Ia]で示す。

[0026]

\*

[代8]
$$R^{12}$$

$$C = C$$

$$R^{15}$$

$$O - \left(Ph\right) - A_{p}$$
••••[1-a]

【0027】式[I]および式[I-a]において、qは0、1 または2であり、qが1の場合、このqで規定される基 は、好適にはフェニレン基であり、qが2の場合、この qで規定される基は、好適にはビフェニル基である。

【0028】上記式[I]および式[I-a]において、基A 50 は、水素原子または炭素数2以上の一価の有機基である

か、あるいは、末端に遊離可能な水素原子を有しない炭 素数2未満の一価の基である。

【0029】すなわち、例えば式[I]および式[I-a]で表 される化合物が1個の基Aを有する場合に、この基Aが\* \* - COOHのように末端に遊離可能な水素原子を有する 基であることはない。この基Aの具体的な例としては、

1.0

[0030]

【化9】

-- B-NHa-(R1)1-a--(CH2)b-[N+Ha(R2)3-a-M-]c[-NHh(R2)2-h]c-

· · · [ [ ] ]

 $\bullet - (CH_2)_d - (CO)_a - (CH_2)_f - N^+H_a(R^2)_{s-a} \cdot M^- \cdot \bullet \bullet [III]$ 

•- COOR \* •••[IV]

および

 $\bullet - (C|H_2CH_2O)_i - R^0$ [Y]

【0031】よりなる群から選ばれる基であることが好 ましい。上記式[II]において、Bは、-CO-、-SO 2-および-(CH<sub>2</sub>)<sub>g</sub>-(gは通常は1~5の整数) よりなる群から選ばれるいずれかの基である。

【0032】また、aは、それぞれ独立に、0、1、2 または3のいずれかであり、a'は、0または1のいず れかであり、hは、O、1または2のいずれかである。 さらに、cおよびc'は、それぞれ独立に、0または1で ※20

%あり、c+c'=1の関係を有する。すなわち、cとc'とが同時に0になることはなく、また同時に1になるこ ともなく、必ずいずれか一方が1である。また、bは0 または1~10のいずれかの整数である。

【0033】c=1でc'=0のとき式[II]で表される 基は次の通りである。

[0034]

【化10】

 $\bullet - B - N H_{a'} (R^1)_{1-a'} - (C H_2)_{b} - N^+ H_a (R^2)_{3-a} \cdot M^-$ 

•••[II-a]

【0035】また、c=0でc'=1のとき式[II]で表 **★【**0036】 される基は次の通りである。 【化11】

 $\bullet - B - N H_{a} \cdot (R^{1})_{1-a} - (C H_{2})_{b} - N H_{b} (R^{2})_{2-b}$ 

•••[II-b]

【0037】式[II]において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞ れ独立に、炭素数1~3のアルキル基であり、具体的な 例としては、メチル基、エチル基およびプロピル基を挙 30 I、C1)よりなる群から選ばれる少なくとも1つの基 げることができる。

【0038】さらに式[III]において、dは0または1 ~3の整数であり、eは、Oまたは1であり、fは、O または1~5の整数である。

【0039】式[III]において、R2は、それぞれ独立 に、炭素数1~3のアルキル基であり、具体的な例とし ては、メチル基、エチル基およびプロピル基を挙げるこ とができる。

【0040】また、式[II]および[III]において、M は、一価の陰イオンを形成し得る原子または一価の陰イ オンを形成し得る基である。このM<sup>-</sup> の具体的な例とし ては、C 1 - 、B r - および I - 等のハロゲンイオン、C H<sub>3</sub>COO-、BF<sub>4</sub>-、BPh<sub>4</sub>-、PO<sub>4</sub>W<sub>12</sub>O<sub>36</sub>-(即 ち、PO4·n(WO3)-)、CH3 Ph SO3-、CF3 SO3 -、CH3 SO3-、PhSO3-、HPO3-、HSO4-、N O3<sup>-</sup>およびOH<sup>-</sup>を挙げることができる。

【0041】また、式[IV]において、 $R^3$ は、 $-NO_2$ 、 -CN、-OH、-PO₃Hまたはこの塩、-SO₃Hま たはこの塩、-COOH(ただしq≠0)またはこの塩  $(t, t, t) = 0, 1, 2, -N(X^0) 2tt - N^+(X ∴ 50)$ 

☆0)3·M-(ここでX0は、Hあるいは炭素数1~3のア ルキル基)、および、ハロゲン原子(例:F、Br、

または原子を有することもあるフェニル基、-OH、-C 〇〇H等の置換基を有することもある、炭素数1~22 のアルキル基、および-OH、-COOH等の置換基を有 することもある、炭素数1~22のアルキレン基よりな る群から選ばれる少なくとも1つの基である。

【0042】ここで、アルキル基の例としては、メチル 基、エチル基、プロピル基、オクチル基、ラウリル基お よびサリチル基を挙げることができ、また、置換フェニ ル基の例としては、p-ニトロフェニル基、p-シアノフェ 40 ニル基、p-アミノフェニル基およびp-ブロモフェニル基 を挙げることができる。

【0043】また、式[V]において、Rºは炭素数1~2 2のアルキル基またはアルケニル基であるか、または、 単結合である。また、iは、通常は1~30、好ましく は1~10の整数である。

【0044】すなわち、R<sup>0</sup>が単結合の場合、基「A」 は、二価の基になり、この二価の基は、例えば前述の式 [I-a]で表される構造を有する基と共同して、環状構造 を形成する。

【0045】この場合に環状構造を形成する基は、一般

にー  $[(CH_2)_sO]_t$ ーで表される二価の基(sは2~5であり、tは1~5である)、好ましくは、 $-(CH_2CH_2O)_i$ -(iは、通常は1~30、好ましくは1~10の整数)で表される二価の基である。

【0046】上記のように基「A」が二価の基である場合に、この二価の基「A」と共同して環状構造を形成する基 $C_nX_n$ ーは、例えば次式[I-c]で表されるように、

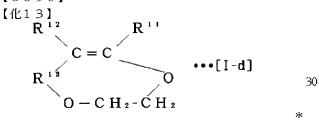
[0047]

 $\begin{bmatrix} (\text{ll } 2) \\ R^{12} \\ C = C \end{bmatrix}^{R^{11}}$  ••• [1-c]

【0048】の構造を有していており、この式[I-c]で表される基 $-C_nX_{2n-2}$ -を構成する炭素原子に、後述する基「A」の結合手が直接結合して環状構造を形成している。ここで、上記式[I-c]における $R^{13}$ は、 $-C_j$ 、 $F_{2j}$ 、-または $-C_j$ 、 $H_{2j}$ 、-(ただし、j、は、 $1\sim5$ の整数)である。

【0049】そして、例えば、上記式[I-c]において、rが1であり、qが0であり、pが1であり、Aが-C  $H_2$   $CH_2$  0-である場合に、環状構造を有する化合物は、次式[I-d]で表される構造、好適には[I-e]で表される構造を有している。

[0050]



<u>化合物 1</u>

$$(CF_3)_2FC-C=C-CF_3$$
  
 $(CF_3)_2FC$ 
 $0-C$ 
 $SO_2-NH-(CH_2)_3-N^+(CH_3)_3 \cdot I^-$ 

化合物2

$$(CF_3)_2FC-C=C-CF_3$$

$$(CF_3)_2FC$$

$$0-CO-NH-(CH_2)_3-N^+(CH_3)_3 \cdot I^-$$
[0055]

\*\* \*\* [{\lambda L16}]

\* [0051]
[化14]
CFs CF2CFs
C=C
CF2
0-CH2-CH2

【0052】また、上記式[I]あるいは式[I-a]において、qは0、1または2のいずれかであり、このqに対してpは1~4 q+1の関係を有する。即ち、Phで表される芳香族基に複数の基Aが結合することができる。このように複数(p個)の基Aが結合する場合において、p-1個の基Aは、-COOHであってもよい。そして、この場合残りの基Aは、末端に遊離可能な水素原子を有しない一価の基である。

【0053】また、複数の基Aが結合している場合において、これらの基Aは同一であっても異なっていてもよい。上記のような式[I]で表される電気感応化合物の具20 体的な例としては、以下に記載する式で表される化合物1~17を挙げることができる。

【0054】 【化15】

13

### 化合物3

$$(C F_3)_2 F C - C = C - C F_3$$
  
 $(C F_3)_2 F C$ 
 $0 - C H_2 - N^+(C H_3)_2 C H_2 C O O^-$ 

# 化合物 4

$$(C F_3)_2 F C - C = C - C F_3 C O O - N O_2$$
  
 $(C F_3)_2 F C O O - N O_2$ 

# 化合物5

$$(C F_3)_2 F C - C = C - C F_3$$
  
 $(C F_3)_2 F C$ 
 $0 - (C H_2 C H_2 O)_{22} - C H_3$ 

### 化合物 6

$$(C F_3)_2 F C - C = C - C F_3$$
  
 $(C F_3)_2 F C$ 
 $0 - C O - N H - (C H_2)_3 - N^+ (C H_3)_3 \cdot B r^-$ 

# 化合物7

$$(C F_3)_2 F C - C = C - C F_3$$
  
 $(C F_3)_2 F C$ 
 $0 - C O - N H - (C H_2)_3 - N^+ (C H_3)_3 \cdot B F_4^-$ 

# 化合物 8

$$(C F_3)_2 F C - C = C - C F_3$$
  
 $(C F_3)_2 F C$ 

$$0 - C O - N H - (C H_2)_3 - N^+ (C H_3)_3 \cdot B P h_4^-$$

# 化合物 9

# 化合物10

$$(C F_3)_2 F C - C = C - C F_3$$
  
 $(C F_3)_2 F C$ 
 $0 - C H_2 - N^+ (C H_3)_3 \cdot I^-$ 

# 化合物11

$$(C F_3)_2 F C - C = C - C F_3$$
  
 $(C F_3)_2 F C$ 

$$0 - S O_2 - N H - (C H_2)_3 - N^+ (C H_3)_2 \cdot B r^-$$

[0056]

15

# <u>化合物 1 2</u>

$$(CF_3)_2FC-C=C-CF_3$$
  
 $(CF_3)_2FC$   
 $0-SO_2-NH-(CH_2)_3-N^+(CH_3)_3 \cdot BF_4$   
化合物 1 3

$$(C F_3)_2 F C - C = C - C F_3$$
  
 $(C F_3)_2 F C$ 
 $0 - S O_2 - N H - (C H_2)_3 - N^+ (C H_3)_3 \cdot PO_4 V_{12} O_{33}$ 

# 化合物 1.4

$$(C F_3)_2 F C - C = C - C F_3$$
  
 $(C F_3)_2 F C$ 
 $0 - S O_2 - N H_2 (C H_2)_3 - N^+ (C H_3)_3 - B Ph_4^-$ 

### 化合物15

$$(C F_3)_2 F C - C = C - C F_3$$
  
 $(C F_3)_2 F C$ 
 $0 - S O_2 - N H - (C H_2)_3 - N^+ (C H_3)_3 \cdot CH_3 PhSO_3^-$ 

### 化合物 1.6

$$(C F_3)_2 F C - C = C - C F_3$$
  
 $(C F_3)_2 F C$ 
 $0 - S O_2 - N H - (C H_2)_3 - N (C H_3)_2$ 

### 化合物17

【0057】上記の化合物は、公知の方法を組み合わせ ることにより合成することができる。例えば上記化合物 1は次のようにして合成することができる。

【0058】例えば、まず、p-ペルフルオロノネニルフ ェニルエーテルをクロロフォルムのような有機溶媒に溶 解し、撹拌下に、クロルスルホン酸を滴下し反応させる ニルクロリドが生成する。得られた反応生成物から反応 溶媒を除去した後、水洗し、1,1,2-トリフルオロ-1,2,2 -トリクロロエタン等の有機溶媒で再結晶することによ りペルフルオロノネニルオキシベンゼンスルホニルクロ リドの白色結晶を得ることができる。

【0059】こうして得られた白色結晶をエーテル系溶 媒に溶解し、撹拌下に、N,N-ジメチル-1,3-プロパンジ アミンと水酸化ナトリウム水溶液とを加えて反応させ、 反応溶媒を除去することにより、淡黄色ペースト状物質 (スルホアミド化合物)を得ることができる。

【0060】このスルホアミド化合物をアセトニトリル のような非プロトン性有機溶媒に溶解して氷冷し、撹拌 下にヨウ化メチルを滴下し、生成する個体を沪取し、ア ルコールで再結晶することにより上記化合物1 [N-[3-(p-ペルフルオロノネニルオキシベンゼンスルホンアミ ド)プロピル ]-N, N, N-トリメチルアンモニウムヨージ ド]の白色結晶を得ることができる。

【0061】そして、上記化合物1以外の化合物につい ても、上記の方法を応用して製造することができる。上 記式[I]で示す化合物、殊に上記化合物1~17は、常 \*50

\*態で殆どが粉体であり、電気絶縁性媒体中に容易に安定 分散(浮遊)させることができる。

【0062】このような式[I]で表される化合物は、電 気感応性を有している。即ち、これらの化合物を、例え ば電気絶縁性媒体中に浮遊させ(あるいは均一に分散さ せ)、この電気絶縁性媒体に電圧を印加すると、上記式 ことによりペルフルオロノネニルオキシベンゼンスルホ 30 [I]で表される化合物は、電極間を移動し、この化合物 を含有する電気絶縁性媒体(電気感応組成物)のレオロ ジー的性質を変動させることができる。

> 【0063】本発明の電気感応組成物は、上記のような 式[I]で表される電気感応化合物の特性を利用するもの であり、電気絶縁性媒体と、この媒体中に分散された上 記式[I]で表される化合物とからなる。

【0064】ここで使用される電気絶縁性媒体として は、電気絶縁性であり、かつ上記式[I]で表される電気 感応化合物を混合した際に本発明の電気感応組成物の使 40 用状態(殊に温度)において不均質分散体を形成するこ とができる液体、弾性を有する液体を使用することがで きる。殊に本発明では、上記電気感応化合物を配合する ことにより、ニュートン流体のレオロジー的性質を変動 させることができることから、電気絶縁性媒体として は、その使用温度においてニュートン流動を示す流体が 好ましく使用される。また、非ニュートン流体(例えば 弾性を有する液体)であっても、これに式[I]で表され る電気感応化合物を配合することにより、この非ニュー トン流体のレオロジー特性を変化させることもできる。

【0065】このような電気絶縁性媒体の例としては、

1.8

シリコーン化合物、脂肪族炭化水素化合物、脂環族炭化水素化合物、芳香族炭化水素化合物、動植物油、エステル類、ホスファゼン類およびハロゲン系溶剤を挙げることができる。より具体的には、シリコーン油、シリコーンゲル、精製鉱油、合成油(例:アルキルベンゼン、アルキルナフタレン)、セバチン酸エステル化合物、トリメリット酸エステル、トリフェニルホスファゼン油、アジピン酸エステル類、フタル酸エステル類、低分子量ポリオレフィン、架橋低分子量ポリオレフィン、架橋シリコーン化合物、フッ素化シリコーン油およびフッ素化オイルを挙げることができる。これらは単独であるいは組み合わせて使用することができる。

【0066】また、本発明の電気感応組成物には、その電気感応性を損なわない範囲で、着色剤、酸化防止剤、防腐剤、防錆剤、防黴剤、粘度調整剤、安定剤等を配合することもできる。

【0067】本発明の電気感応組成物は、上記のような電気絶縁性媒体と、式[I]で表される電気感応化合物とからなり、この組成物中において式[I]で表される電気感応化合物は、通常は0.1~30重量%、好ましくは1~15重量%の量で含有されている。電気絶縁性媒体中に上記の量で電気感応化合物を配合することより、この組成物に電圧を印加した際にこの組成物のレオロジー的性質を任意に変動させることができる。

【0068】このような電気感応組成物中において、式 [I]で表される電気感応化合物は電気絶縁性媒体に溶解 しないので、粒子の状態で電気絶縁性媒体中に分散した 不均質分散系を形成する。

【0069】本発明の電気感応組成物中に式[I]で表される電気感応化合物は微粒子状に分散して不均質分散系(流体)を形成しており、この組成物中における電気感応化合物の平均粒子径は、通常は0.1~2000μm、好ましくは5~1000μmの範囲内にある。このような粒子径の電気感応化合物は、電気絶縁性媒体中で安定に分散する。分散させる方法として、例えば分散剤や高速撹拌、超音波照射等を利用して均一に分散させてもよい。

【0070】本発明の電気感応組成物に電圧を印加すると、この組成物のレオロジー的性質が変動する。例えば、常温でニュートン流体である室温における粘度が0.1Pa・sのシリコーン油に、上記の式で表される化合物1を5重量%加えて化合物1を均一に分散させて製造した電気感応組成物を、図1に示す電圧を印加することができるように改造された応力制御型レオメータを用いて、剪断応力を付与下に電圧を印加すると、極めて短時間でこの電気感応組成物の粘度が上昇する。即ち、図1に示すように直径35mmの2枚の円板を1mmの間隙を形成するように配置する。上部の円板と下部円板との間に電圧を印加できるようにされている。上部円板と下部円板との間隙に電気感応組成物を入れ上部円板を回転さ

せることにより、間隙に充填された電気感応組成物に剪 断応力を付与して、この電気感応作動媒体の粘度を測定 する。

【0071】ここで電気絶縁性媒体の粘度は0.1Pa・ sであるから、図2に示すようにこの電気感応組成物の この温度における粘度は、ほぼ0.1 Pa・sである。次 いで、この上部円板と下部円板との間に電位差が生ずる ように電圧を印加すると、図2に示すように、この電気 感応組成物の粘度は急速に上昇する。電気感応化合物を 含まない電気絶縁性媒体を用いて同様に電圧を印加して も、こうした粘度上昇は生じない。この応力制御型レオ メータに電圧を印加した際に電気感応組成物をよく観察 すると、組成物中の電気感応化合物の一部が電極間で移 動することを確認することができる。そして、こうした 電気感応化合物は、主として電極間を循環あるいは往復 するように移動し、こうした電気感応化合物の移動に随 伴して電気絶縁性媒体の移動流あるいは循環流が形成さ れる。この電気感応化合物の移動に随伴した電気絶縁性 媒体の循環流の形成によって本発明の電気感応組成物の 20 粘度が上昇する。

【0072】そして、図2に示すように、電圧の印加を中止すると、この電気感応化合物の移動流は停止するので、電気感応組成物の粘度は、無電圧印加時の粘度であるもとの粘度(ほぼ0.1 Pa·s)に戻るのである。そして、本発明の電気感応組成物は、電圧を印加した時から粘度が上昇するまでの時間(リスポンス時間)が非常に短く、多くの場合0.1~30秒程度で、高粘度域に到達する。

【0073】こうした電圧印加時における粘度変化は、印加電圧によって異なる。図3に、上記の電気感応組成物に印加する電圧(E)を、OKV、1KV、2KV、3KV、4KVと変えた時の粘度変化を示す。E=0の時、この電気感応組成物の粘度は、ほぼ0.1Pa・sであり、この電気感応組成物に1KV、2KV、3KV、4KVと印加電圧を高くすることにより、この電気感応組成物の粘度は上昇する。

【0074】そして、E=0における粘度と、電圧を印加した時の粘度との差がER効果(Electrorheology効果)である。即ち、電気絶縁性媒体と、この媒体に不溶の本発明の電気感応化合物とを有する本発明の電気感応組成物に電圧を印加すると、電極間で電気感応化合物の往復運動、循環運動が起こり、電極間の電気絶縁性媒体内に、電気感応化合物の対流を形成させ、この対流が電極の設置位置と垂直方向の流れに対する抵抗となり、レオロジー特性の変化を示すものと考えられる。このようなER効果の新構成は電圧印加実験における電気感応化合物の挙動観察から推論したものであり、本発明の効果は上記機構によって限定されるものではない。

【0075】さらに、本発明の電気感応組成物は、液体 50 でありながら弾性を示す。図4は、上記の電気感応組成 物に剪断速度0.5Paの応力を200秒間印加した 後、瞬間的に応力を除去した時の歪み(あるいは変位(St rain))の時間変化を測定した図である。応力を200秒 間かけ続けた状態では、この電気感応組成物は印加され た応力に対して変形するクリープ挙動を示す。その後、 応力を瞬間的に除去してクリープ回復(円板円周での 値)を測定すると、応力を除去した直後にクリープ回復 が見られる。即ち、この電気感応組成物は液体でありな がら弾性を有している。応力をかけながら測定した歪み は時間の経過と共にほぼ直線的に変わることから、この 10 状態では、本発明の電気感応組成物は、明らかに液体と 酷似した挙動を示すが、応力を除去した後は、弾性を示 すけれども、この状態においてもこの電気感応組成物は 液体である。

【0076】従来から知られている粒子分散系のエレク トロレオロジー流体では、電圧印加により分散粒子が鎖 状構造体を形成することにより、見掛けの粘度が上昇 し、降伏応力以下では弾性を有する固体状態となる。こ のように、粒子分散系のエレクトロレオロジー流体は、 鎖状構造体を形成することにより、外力が降伏応力以下 20 の場合には、固体状態として振る舞い、外力が降伏応力 以上の場合には、鎖状構造体が破壊された液体状態を示 す。このことは、外力の大小により、固体状態と液体状 態の2状態が出現することとなり、電圧印加により系の レオロジー変化を線形制御することは不可能である。

【〇〇77】しかしながら、本発明の電気感応組成物 は、電圧印加により固体状態を示さず、液晶系エレクト ロレオロジー流体のように、組成物は液体状態のまま、 組成物のレオロジー特性が変化するのである。このこと は、外力の大小によらず、液体状態のみの1状態しか示 30 **①**第1段階 [p-ペルフルオロノネニルオキシベンゼン さず線形制御方式に最適である。なお、線形制御方式の 利点は、複雑なフィードバック制御が不要なことから、 制御が容易であり、制御機器が安価であることが挙げら れる。

【0078】本発明の電気感応組成物を用いる際に、印 加するは電圧は、通常はO.05~10KV/mm、好ま しくはO.5~7KV/mmであり、このときに流れる電 流は、通常は $0.001\sim30\mu$ A/cm<sup>2</sup>、好ましくは、  $0.1 \sim 15 \mu A/cm^2$ である。このように流れる電流が 小さいために、本発明の電気感応組成物のレオロジー的 性質を変動させるために消費される電力は極めて微細で あり、従って、レオロジー的性質の変化に伴う発熱等は ほとんど無視することができる程度に微量である。

【〇〇79】こうした本発明の電気感応組成物における レオロジー変化は、エンジン潤滑油、クラッチ流体、ダ ンパー材、ショックアブソーバー充填流体、バルブ潤滑 油、アクチュエーター流体、バイブレーター充填材、機 械潤滑油、プリンターインク、振動素子等で利用するこ とができる。特に本発明の電気感応組成物は、一定の導 電率以下の電気絶縁性媒体に式[I]で表される電気感 50 ベンゼンスルホンアミド)プロピル]-N,N,N-トリメチル

2.0

応化合物を少量配合すればよく、電気絶縁性媒体として 種々の流体が使用できること、こうした電気感応組成物 に電圧を印加することにより、電圧印加部分における組 成物の粘度を制御することができることから、油圧作動 油として用いれば定量、定圧制御が容易となる。

#### [0080]

【発明の効果】本発明の電気感応化合物を用いることに より、新たな機構に基づくエレクトロレオロジー効果を 奏する電気感応組成物を得ることができる。即ち、式 [ I ] で表される電気感応化合物が電気絶縁性媒体中に 配合された本発明の電気感応組成物に電圧を印加する と、電極間で式[I]で表される電気感応化合物の往復 移動等が起こり、この電気感応化合物の移動に随伴して 電気絶縁性媒体の移動流が形成される。こうした電気感 応化合物の移動およびこれに随伴することにより形成さ れる電気絶縁性媒体の移動流の形成により、本発明の電 気感応組成物のレオロジー的性質が変動する。そして、 本発明の電気感応組成物のレオロジー的性質の変動は、 組成物中に含有される電気感応化合物の移動によって誘 起されるので、印加電圧を制御することにより、本発明 の電気感応組成物のレオロジー的性質を制御することが 可能になる。

#### [0081]

【実施例】次に本発明の実施例を示して本発明をさらに 詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定的に解 釈されるべきではない。

[0082]

【実施例1】

#### 化合物1の合成

スルホニルクロリド](CoF17-0-CoH4-SO2C1)の合成 p-ペルフルオロノネニルフェニルエーテル(C9F17-0-C6H 5) 52.4g(0.1モル)をクロロフォルム100mlに 溶解し、撹拌下に室温で、クロルスルホン酸35g (0.3モル)を滴下した。約5時間反応させ、その 後、反応生成物を大量の水で洗浄した後、溶媒を除去し て、1,1,2-トリフルオロ-1,2,2-トリクロロエタンで再 結晶することにより白色の結晶59.2gを得た。得ら れた結晶の分析結果を以下に示す。

【0083】融点;62~64℃、元素分析結果;F: 51.90%(計算値; 51.86%)、IRスペクトル 分析結果; C-F; 1064~1330cm<sup>-1</sup>、Ph- $H; 1493cm^{-1}, 1594cm^{-1}, -SO<sub>2</sub>; 1389c$ 

【0084】上記の分析結果からこの白色結晶がp-ペル フルオロノネニルオキシベンゼンスルホニルクロリド(C 9F17-0-C6H4-SO2C1)であることが確認された。(収率; 95%)

②第2段階 [N-[3-(p-ペルフルオロノネニルオキシ

アンモニウムヨージド](C9F17-0-C6H4-SO2-NH-(CH2)3-N+(CH3)3・I)の合成

上記第1段階で合成したp-ペルフルオロノネニルオキシ ベンゼンスルホニルクロリド12.5g(0.02モル) をジエチルエーテル100mlに溶解し、室温で撹拌しな がら、N,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミン2.2g (0.022モル)と水酸化ナトリウム水溶液(水酸化 ナトリウム0.8g(0.02モル)を少量の水に溶解し て調製した水溶液)とを加えて反応させた。

浄した後、溶媒を除去することにより淡黄色ペースト状 物質(スルホアミド化合物)を得た。こうして得られた スルホアミド化合物13.1g(0.02モル)をアセト ニトリル100mlに溶解し、氷冷しながら撹拌下に、ヨ ウ化メチル5.7g(0.04モル)を滴下した。

【0086】約2時間反応させることにより生成した固 体を沪取した。この沪過物をメタノールを用いて再結晶 することにより白色の結晶14.3gを得た。得られた 結晶の分析結果を以下に示す。

【0087】融点;206~207℃、IRスペクトル 20 分析結果; C-F; 1060~1330cm-1、Ph- $H; 1590cm^{-1}, N-H; 3152cm^{-1}, -SO<sub>2</sub>;$  $1340\,\mathrm{cm}^{-1}$ .

【0088】上記分析の結果、この白色結晶が [N-[3-(p-ペルフルオロノネニルオキシベンゼンスルホンアミ ド)プロピル ] -N, N, N-トリメチルアンモニウムヨージ ド] (上記化合物1)であることが確認された。(収率 90%)

室温における粘度が0.1 Pa・sのシリコーン油 (東芝 シリコーン(株)製、商品名TSF451-100)中 30 示す。 に、上記化合物 1 [N-[3-(p-ペルフルオロノネニルオキ シベンゼンスルホンアミド)プロピル]-N,N,N-トリメチ

2.2

ルアンモニウムヨード(C9F17-0-C6H4-SO2-NH-(CH2)3-N+ (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・I)]を、上記シリコーン油に5重量%の量で添 加して充分撹拌して化合物1をシリコーン油に均一に分 散させて電気感応組成物を製造した。

【0089】得られた電気感応組成物に、電圧を印加し ない時および直流電圧印加時の、各剪断速度(s-1)に おける粘度 (mPa·s)、並びに、電流値 (μA/c m<sup>2</sup>)を測定した。

【0090】上記の測定は、図1に示す改良応力制御型 【0085】約2時間反応させ、反応物を多量の水で洗 10 レオメータ (Haake 社製、Rheo-Stress RS-100の改良 型、平行平板型測定センサー)を用いて下記のようにし て行った。

> 【0091】容器内に1mmの間隙を形成して配置された 直径35mmの2枚の円板からなる平行平板型測定センサ ーを用い、この容器内に下記表1に記載する電気感応組 成物を充填した。このセンサーに直流電圧を印加した。 このセンサーに印加する電圧は制御可能にされており、 また、電極間に流れた電流を測定できるように電流計が 備え付けられている。

【0092】各剪断速度における粘度を図5に示す。

[0093]

【実施例2】実施例1において、化合物1の代わりに次 表1に示す化合物2~17を合成し、これらを用いて次 表に従って電気感応組成物を製造した。

【0094】得られた電気感応組成物に、電圧を印加し ない時および直流電圧印加時の、各剪断速度(s-1)に おける粘度 (mPa·s)、並びに、電流値 (μA/c m²)を測定した。

【0095】各剪断速度における粘度を図6〜図21に

[0096]

【表1】

化合物番号	電流値(µA/cm²)	印加電圧(KV)	図面番号
化合物 1	0.3 μ A/cm²	3 KV	⊠ 5
化合物2	6.3 μ A/cm <sup>2</sup>	0.5 KY	図 6
化合物3	1 0. 4 μ A/cm <sup>2</sup>	0.5 KV	図 7
化合物 4	$0.2~\mu{ m A/cm^2}$	2 KV	図 8
化合物 5	0.2 μ A/cm²	2 KV	図 9
化合物 6	0.5 μ A/cm²	1 KV	図10
化合物7	0.3 μ A/cm²	3 KV	图 1 1
化合物 8	$0.2 \mu \text{A/cm}^2$	2 KV	⊠12
化合物 9	0.3 μ A/cm²	2 KV	⊠13
化合物10	0.3 μA/cm <sup>2</sup>	2 KV	⊠ 1 4
化合物11	0.4 μ A/cm²	2 KV	图 1 5
化合物12	0.3 μ A/cm²	2 KV	図16
化合物13	0.8 μ A/cm <sup>2</sup>	1 KV	図17
化合物14	0.6 μ A/cm <sup>2</sup>	2 KV	⊠18
化合物15	0.3 μ A/cm²	2 KV	⊠19
化合物16	0.2 μ A/cm <sup>2</sup>	1 KV	図20
化合物17	0.7 μ A/cm²	2 KV	图 2 1

#### [0097]

【実施例3】実施例1で用いた装置に、実施例1で製造 した電気感応組成物を入れ、電圧1KV、2KV、3K V、4KVを印加して実施例1と同様の剪断応力下にお ける組成物の粘度と電流値を測定した。結果を図3に示

【0098】この図3から、この電気感応組成物は、電 圧印加時の低剪断速度領域と高剪断速度領域ではニュー トン流動性を示し、降伏応力を有しない粘弾性液体の性 質を示すことが明らかである。

#### [0099]

【実施例4】実施例1で用いた装置に、実施例1で製造 した電気感応組成物を入れ、電極間に4KVの直流電流 を印加しながら、0.5 Paの応力を200秒間印加し た後、瞬間的に応力を除去し、その歪み測定した。

【0100】結果を図4に示す。図4から、電圧印加時 の電気感応組成物は、応力印加に応じて変形するクリー 弾性液体であることが明らかである。

【0101】本発明の電気感応組成物は、電圧を印加し ながら剪断応力を印加すると応力印加に応じて変形する クリープ挙動を示し、これは明らかに通常の液体として の挙動である。ところが、剪断応力を瞬間的に除去する と、僅かなクリープ回復を示す液体状態を示し、通常の 液体ではこうしたクリープ回復は示さない。しかしなが ら、このクリープ回復を示す状態においても本発明の電 気感応組成物は液体の状態を維持しているのである。

【0102】液晶系のエレクトロレオロジー流体は、電\*50

\* 圧印加時に大きなクリープ回復を示す液体状態になるこ とが知られているが、この液晶系のエレクトロレオロジ 一流体は、電圧印加時に応力を瞬間的に除去しても弾性 は発現せず、常に液体として挙動する。このように液晶 系のエレクトロレオロジー流体は、電圧印加時において も液体状態であるので、電圧による粘度変化を線形制御 することが容易であるという利点を有している。これに 30 対して従来の粒子分散タイプのエレクトロレオロジー流 体は、電圧印加時にクリープ回復性を示し、電圧印加時 の挙動が液体から固体への変化に伴うものである。この ため、この従来の粒子分散タイプのエレクトロレオロジ 一流体は線形制御することが困難である。

【0103】本発明の電気感応組成物は、外観上は、粒 子分散タイプの電気感応組成物であり液晶系のエレクト ロレオロジー流体ではないが、電圧印加時の挙動が、液 体から液体への変化であり、液晶系のエレクトロレオロ ジー流体と類似した挙動を示す。従って、本発明の電気 プ挙動を示し、応力除去後に僅かなクリープ回復を示す 40 感応組成物は、粒子分散系のエレクトロレオロジー流体 でありながら、線形制御が可能であるという特性を有し ており、電圧制御容易性は液晶系のエレクトロレオロジ 一流体と類似している。

### [0104]

【実施例5】実施例1で用いた装置に、実施例1で製造 した電気感応組成物を入れ、50/sの剪断速度下で、 2KVの直流電圧を印加し、除去して、その間の粘度と 電流値から、この電気感応組成物の電場応答性を測定し

【0105】結果を図2に示す。実施例1で製造した電

気感応組成物は、電圧印加直後から急速に粘度が上昇し、1~2秒後には、その粘度はピークに達し、電圧を印加し続けるとその粘度が維持された。電圧の印加を中止すると、10秒以内には電圧印加前の粘度に戻った。【0106】

【実施例6】実施例1で用いた装置に、実施例1で製造した電気感応組成物を入れ、歪み振幅3%の振動歪みを与え、各角周波数下での動的弾性率G'と損失弾性率G"を測定した。

【0107】結果を図22、図23に示す。図22および図23から、本発明の電気感応組成物は、各電圧印加時にほぼ同様の動的弾性率G'値(弾性的特性)および損失弾性率G"値(粘性的特性)を示した。この図22および図23から、本発明の電気感応組成物は、電圧印加により、粘度変化と弾性発現とが起こり、両者の値はほぼ同程度に出現するという性質を有していることがわかる。

#### [0108]

【実施例7】実施例1で用いた装置に、実施例1で製造した電気感応組成物を入れ、測定センサーに3KVの直 20 流電圧を印加しながら、角周波数1Hzの振動歪みを与え、その振動歪みを次第に増加させた時の動的弾性率 G'値と損失弾性率G"値とを測定した。

【0109】結果を図24に示す。この結果、実施例6と同様に、本発明の電気感応組成物は、各電圧印加時にはぼ同様の動的弾性率G'値と損失弾性率G"値を示した。この図24から、本発明の電気感応組成物は電圧印加により、粘度変化と弾性がほぼ同程度に出現するという性質を有していることがわかる。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明においてエレクトロレオロジー 特性を測定するために使用した平行平板型測定センサー を模式的に示す図である。

【図2】図2は、化合物1を含有する電気感応組成物に 電圧を印加・除去した時の粘度の変化を示すグラフである

【図3】図3は、化合物1を含有する電気感応組成物に 印加電圧1KV〜4KV間での電圧を印加したときの粘 度変化を示すグラフである。

【図4】図4は、化合物1を含有する電気感応組成物に 電圧を印加しながら応力をかけた時のクリープ挙動およ び応力を除去した時のクリープ回復を示すグラフであ る。

【図5】図5は、化合物1を含有する電気感応組成物について電圧を印加しないときの粘度および電圧を印加したときの粘度を示すグラフである。

【図6】図6は、化合物2を含有する電気感応組成物について電圧を印加しないときの粘度および電圧を印加したときの粘度を示すグラフである。

【図7】図7は、化合物3を含有する電気感応組成物に 50 する損失弾性率の変化を示すグラフである。

26

ついて電圧を印加しないときの粘度および電圧を印加したときの粘度を示すグラフである。

【図8】図8は、化合物4を含有する電気感応組成物について電圧を印加しないときの粘度および電圧を印加したときの粘度を示すグラフである。

【図9】図9は、化合物5を含有する電気感応組成物について電圧を印加しないときの粘度および電圧を印加したときの粘度を示すグラフである。

G"を測定した。 【図10】図10は、化合物6を含有する電気感応組成 【0107】結果を図22、図23に示す。図22およ 10 物について電圧を印加しないときの粘度および電圧を印 び図23から、本発明の電気感応組成物は、各電圧印加 加したときの粘度を示すグラフである。

【図11】図11は、化合物7を含有する電気感応組成物について電圧を印加しないときの粘度および電圧を印加したときの粘度を示すグラフである。

【図12】図12は、化合物8を含有する電気感応組成物について電圧を印加しないときの粘度および電圧を印加したときの粘度を示すグラフである。

【図13】図13は、化合物9を含有する電気感応組成物について電圧を印加しないときの粘度および電圧を印加したときの粘度を示すグラフである。

【図14】図14は、化合物10を含有する電気感応組成物について電圧を印加しないときの粘度および電圧を印加したときの粘度を示すグラフである。

【図15】図15は、化合物11を含有する電気感応組成物について電圧を印加しないときの粘度および電圧を印加したときの粘度を示すグラフである。

【図16】図16は、化合物12を含有する電気感応組成物について電圧を印加しないときの粘度および電圧を印加したときの粘度を示すグラフである。

30 【図17】図17は、化合物13を含有する電気感応組成物について電圧を印加しないときの粘度および電圧を印加したときの粘度を示すグラフである。

【図18】図18は、化合物14を含有する電気感応組成物について電圧を印加しないときの粘度および電圧を印加したときの粘度を示すグラフである。

【図19】図19は、化合物15を含有する電気感応組成物について電圧を印加しないときの粘度および電圧を印加したときの粘度を示すグラフである。

度変化を示すグラフである。 【図20】図20は、化合物16を含有する電気感応組【図4】図4は、化合物1を含有する電気感応組成物に 40 成物について電圧を印加しないときの粘度および電圧を電圧を印加しながら応力をかけた時のクリープ挙動およ 印加したときの粘度を示すグラフである。

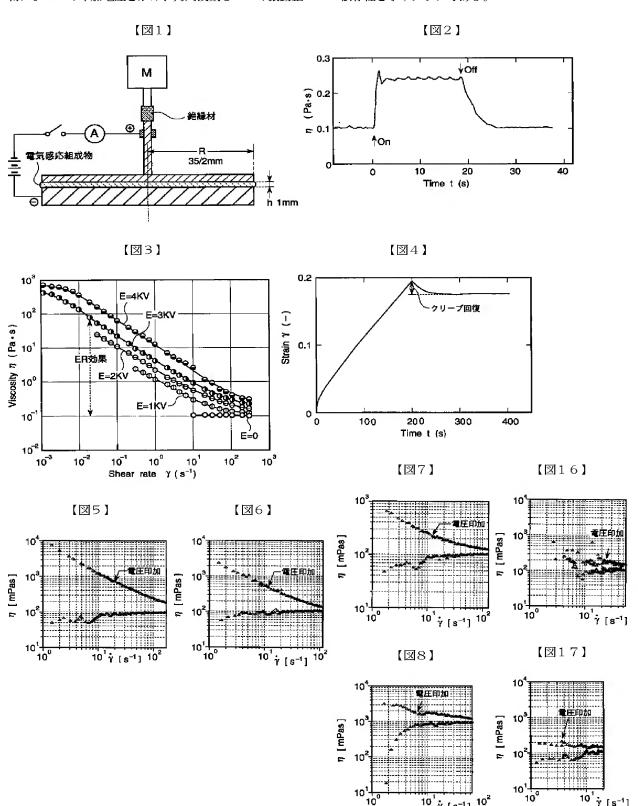
【図21】図21は、化合物17を含有する電気感応組成物について電圧を印加しないときの粘度および電圧を印加したときの粘度を示すグラフである。

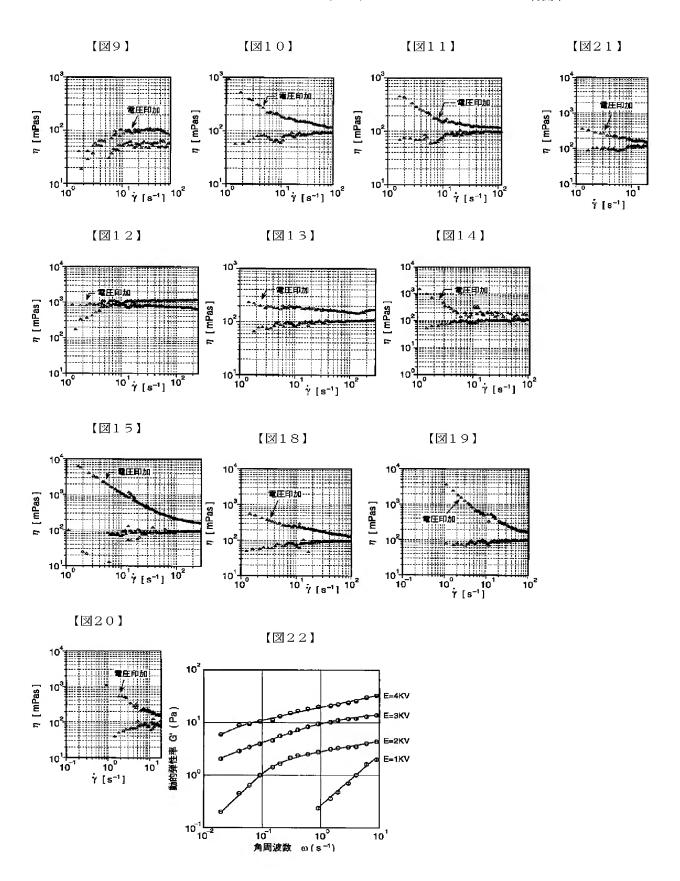
【図22】図22は、化合物1を含有する電気感応組成物に1~4KVの印加電圧をかけたときの角周波数に対する動的弾性率の変化を示すグラフである。

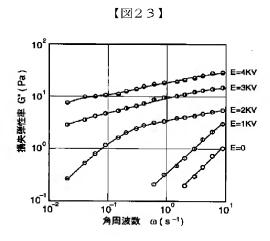
【図23】図23は、化合物1を含有する電気感応組成物に1~4KVの印加電圧をかけたときの角周波数に対する場合の変化を示すがラファを2

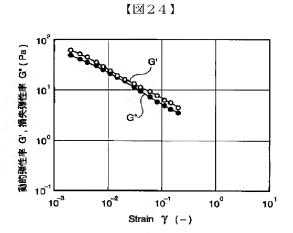
【図24】図24は、化合物1を含有する電気感応組成物に3KVの印加電圧をかけ、角周波数1Hzの振動歪

28 みを与えた時の動的弾性率および損失弾性率の歪み振幅 依存性を示すグラフである。









# フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	FΙ
CO7C 229/14		C 0 7 C 229/14
233/36		233/36
233/78		233/78
235/50		235/50
311/18		311/18
311/29		311/29
CO7F 5/02		C O 7 F 5/02 A
		В
C O 9 K 3/00		C 0 9 K 3/00 C
// C10M 105/50		C 1 O M 105/50
105/56		105/56
C 1 0 N 40:14		

# (72)発明者 福 辺 博 之

滋賀県甲賀郡甲西町大池町 1-1 株式会 社ネオス中央研究所内 (72) 発明者 出 山 和 仁

滋賀県甲賀郡甲西町大池町1-1 株式会 社ネオス中央研究所内

(72) 発明者 枝 村 一 弥

東京都葛飾区東新小岩2-9-1-306